

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公表特許公報 (A)

(11) 特許出願公表番号

特表平7-509339

第7部門第1区分

(43) 公表日 平成7年(1995)10月12日

(51) Int.Cl. ⁸	識別記号	庁内整理番号	F I
H 0 5 B 33/10		6929-3K	
C 0 9 K 11/06	Z	9280-4H	
H 0 5 B 33/14		6929-3K	

審査請求 未請求 予備審査請求 有 (全 10 頁)

(21) 出願番号 特願平6-504320
 (86) (22) 出願日 平成5年(1993)7月26日
 (85) 翻訳文提出日 平成7年(1995)1月27日
 (86) 国際出願番号 PCT/GB93/01574
 (87) 国際公開番号 WO94/03031
 (87) 国際公開日 平成6年(1994)2月3日
 (31) 優先権主張番号 9215929.2
 (32) 優先日 1992年7月27日
 (33) 優先権主張国 イギリス (GB)
 (81) 指定国 EP(AT, BE, CH, DE, DK, ES, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), JP, KR, US

(71) 出願人 ケンブリッジ ディスプレイ テクノロ
 ー リミテッド
 イギリス国、ケンブリッジ シービー1
 2 ジェービー ステーション ロード 13
 (72) 発明者 フレンド リチャード ヘンリー
 イギリス国、ケンブリッジ エスビー3
 9 エルジー パートン ロード 37
 (72) 発明者 ホルムズ アンドリユー ブルース
 イギリス国、ケンブリッジ シービー2
 2 エイエル ニュートン ロード 19
 (74) 代理人 弁理士 千葉 剛宏 (外1名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 エレクトロルミネッセンス装置

(57) 【要約】

エレクトロルミネッセンス装置は、陰極と陽極との間に配置した少なくとも2つの活性な半導体共役重合体発光層を有する。これらの層は、少なくとも2つの層の少なくとも一部がデバイスの発光帯域にあるよう配置する。

特表平7-509339 (2)

精采の座席

1. エレクトロルミネッセンス装置であって、正の電圧組体注入するための第1の電圧組体注入層と、起電層に隣接し第1の波長の放射を発生するよう選択されたバンドギャップを有する半導体共役置合体の第1の層と、起電された層に第2の波長の放射を発生するよう選択されたバンドギャップを有する半導体共役置合体の第2の層と、負の電圧組体注入するための第2の電圧組体注入層と、前記層に対して電界をかけるのを可能とする手段とを備え、第1および第2の層のそれぞれ負の電圧が一部に起電層の発光層域に位置し、前記発光層域は、正および負の電圧組体共に互いに結合して起電子を形成する該装置の層間領域にわたって延在すると共に、前記起電子が放射活性をもつて延在する例に移動する距離の特性を有し、これにより該装置に対する電界の印加の際に、前記第1および第2の重畳体層の両者がそのそれぞれの波長で放射を発生することを特徴とするエレクトロルミネッセンス装置。
2. 請求項1記載のエレクトロルミネッセンス装置において、発光層域の幅が200 nm未満であることを特徴とするエレクトロルミネッセンス装置。
3. 請求項1または2記載のエレクトロルミネッセンス装置において、第1の層が50 nm未満の厚さを有することを特徴とするエレクトロルミネッセンス装置。
4. 請求項1または2記載のエレクトロルミネッセンス装置において、前記第2の重畳体層と前記第2の電圧組体注入層との間に半導体共役置合体の第3の層があることを特徴とするエレクトロルミネッセンス装置。
5. 請求項4記載のエレクトロルミネッセンス装置において、第3の層が50 nm未満の厚さを有することを特徴とするエレクトロルミネッセンス装置。
6. 請求項4または5記載のエレクトロルミネッセンス装置において、第3の層が、第2の電圧組体注入層に隣接するバリア層を構成することを特徴とするエレクトロルミネッセンス装置。

のPPVであることを特徴とするエレクトロルミネッセンス装置。

14. 請求項1乃至10のいずれかに記載のエレクトロルミネッセンス装置において、第1の重合体はポリ(アルキルチエニレン)から選択されることを特徴とするエレクトロルミネッセンス装置。

15. 請求項1に記載のエレクトロルミネッセンス装置において、共重合体が、共重合体の膜の形成の際の除去に対して実質的に安定な改質基を導入することにより飽和した共重合体の所定割合のビニル基を有する共役ポリ（アリーレンビニレン）共重合体であることを特徴とするエレクトロルミネッセンス装置。

16. 請求項1記載のエレクトロルミネッセンス装置において、第1の層が約50nmの厚さを有するMEHPPVの層であり、第2の層が200nm未満の厚さを有するPPVであることを特徴とするエレクトロルミネッセンス装置。

17. 請求項16記載のエレクトロルミネッセンス装置において、約20nmの厚さを有する、第2の層と第2の電荷担体注入層との間のバリア層を備えることを特徴とするエレクトロルミネッセンス装置。

10. 請求項1記載のエレクトロルミネッセンス装置において、第1の層が約500nmの厚さを有するP3DTの層であり、第2の層が約100nmの厚さを有するPPVであることを特徴とするエレクトロルミネッセンス装置。

19. 請求項4、5、6または17のいずれかに記載のエレクトロルミネッセンス装置において、第3の層がPPVとPDMeOPVとの共重合体であることを特徴とするエレクトロルミネッセンス装置。

20. ニエクトロルミネッセンス装置の製造方法であって、
正の電荷担体を注入するための第1の電荷担体注入器を設け、
前記電荷担体注入器の上に、第1の溶剤の溶液中において可溶性の重合体の第1の層を付着させて第1の所定の厚さとし、
第2の溶剤の溶液中において前記体の形態の重合体の第2の層を付着させて第2の所定の厚さとし、
デバイスを熱処理し、これにより前記体を不溶性であるその重合体へと変換し、
負の電荷担体を注入するための第2の電荷担体注入器を付着させる工程を含み、
および第2の層のそれぞれの少なくとも一部がデバイスの見光領域に位置す

7. 請求項4、5または6のいずれかに記載のエレクトロルミネッセンス装置において、第3の層が発光性であることを特徴とするエレクトロルミネッセンス装置。

8. 請求項1乃至7のいずれかに記載のエレクトロルミネッセンス装置において、第1の層と第1の電荷担体注入層との間に異なる媒合体層があることを特徴とするエレクトロルミネッセンス装置。

9. 請求項1乃至8のいずれかに記載のエレクトロルミネッセンス装置において、第2の電荷担体注入層がカルシウムであることを特徴とするエレクトロルミネッセンス装置

10. 請求項1乃至9のいずれかに記載のエレクトロミネッセンス装置において、第1の電荷担体注入層が、インジウム-酸化錫であることを特徴とするエレクトロミネッセンス装置。

11. 請求項1乃至10のいずれかに記載のエレクトロルミネッセンス装置において、半導体共役重合体が、ポリ(p-フェニレンビニレン)、ポリ(p-フェニレンビニレン)の置換誘導体、および当該重合体を含む共重合体よりなる四から選択されることを特徴とするエレクトロルミネッセンス装置。

12. 請求項1乃至10のいずれかに記載のエレクトロルミネッセンス装置において、第1の重合体層が、MEHPPV、ポリ(2-メトキシ-5-(2-メチルペンチロキシ)-1,4-フェニレンビニレン)、ポリ(2-メトキシ-5-ペンチロキシ)-1,4-フェニレンビニレン)、およびポリ(2-メトキシ-5-デシロキシ-1,4-フェニレンビニレン)よりなる群から選択されるポリ(2,5-ジアルコキシフェニレンビニレン)であることを特徴とするエレクトロルミネッセンス装置。

13. 請求項1乃至12のいずれかに記載のエレクトロルミネッセンス装置において、第2の重合体層が、次の式：



るよう第1および第2の所定の厚さを選択することを特徴とするエレクトロルミネッセンス装置の製造方法。

21. 請求項20記載の方法において、請求項1乃至19のいずれかに記載のデバイスの製造に使用することを特徴とするエレクトロニクス装置の製造方法。

エレクトロルミネッセンス装置

発明の分野

この発明は、エレクトロルミネッセンス装置 (electroluminescent devices) 特に発光層として共役重合体を有するこの種のエレクトロルミネッセンス装置 (デバイス) に関する。

発明の背景

本発明が関する種類のエレクトロルミネッセンス装置は、例えばEPCT/0090/131 48号に記載されている。バロウズ (Burroughes) らによるネイチャー (Nature) (1990) 347, 539の記事およびブラウン (Braun) とヘーガー (Heeger) によるアプライド フィジックス レターズ (Applied Physics Letters) (1991) 58, 1982の記事も参照することができる。

これらの装置は、溶着加工技術を使用して大きな面積に渡って作製することができるため、大面積の平坦なパネルディスプレイとしての可能性を与えるものである。これらのエレクトロルミネッセンス装置 (EL) の基本的な構造は、2つの電極の間に挟持された重合体膜を備えるものであり、電極の一方によって電子が注入され、もう一方によって正孔が注入される。

ネイチャー誌 (Nature) の参考文献では、電荷注入電極の選択により電子および正孔の注入割合のバランスをとる重要性が認識されている。このような重合体については、電子の注入および伝送の方が正孔の場合と比較して達成するのがより容易でないことは明らかであるが、このことは、アプライド フィジックス レターズ (Applied Physics Letters) 誌の記事に説明されているように、カルシウムのような低い仕事関数の金属を極低仕事率として使用した場合に、デバイス効率が増大するという事実によって示されている。ホトルミネッセンスに関する研究から、このような重合体における励起子について、放射活性のない重要な減衰チャネル (non-radiative decay channel) は、消光部位として作用する

も2つの共役重合体層を配置し、一方が他方に対して有害な効果を与えることなく同時に励起されて放射を発生する必要があることを突き止めた。

共役重合体の2つの層を用いて作製したエレクトロルミネッセンス装置を開示するスミトモのEP-A-0443861号を参照する。この装置 (デバイス) では、一方の層のみが励起されて放射を発生し、他方の層は発光層への電荷の伝送を増強するための電荷伝送層として使用されている。

発明の要旨

本発明の1つの面によれば、正の電荷担体を注入するための第1の電荷担体注入層と、励起された際に第1の波長の放射を発生するよう選択されたバンドギャップを有する半導体共役重合体の第1の層と、励起された際に第2の波長の放射を発生するよう選択されたバンドギャップを有する半導体共役重合体の第2の層と、負の電荷担体を注入するための第2の電荷担体注入層と、前記層に対して電界をかけることを可能とする手段とを備え、第1および第2の層のそれぞれの少なくとも一部がデバイスの発光領域に位置し、前記発光領域は、正および負の電荷担体が互いに結合して励起子を形成するデバイスの隔壁領域にわたって存在すると共に、前記励起子が放射活性をもって減衰する前に移動する距離の幅特性を有し、これによりデバイスに対する電界の印加の際に、前記第1および第2の重合体層の両者がそのそれぞれの波長で放射を発生することを特徴とするエレクトロルミネッセンス装置が提供される。

同記したように、共役重合体に関して既に公開された研究からは、複数の層を使用して発した放射の色を制御するのが可能であることは、容易に明らかではない。

本発明者らは、励起子の放射活性な減衰を介して光が発出される発光帯域を形成するのが可能であることを見出した。この帯域は、励起子が形成されるデバイスの隔壁領域に起因する幅を有し、これは励起子の波長特性にも関連する。発光帯域の幅は、隔壁領域のものと等しいとすることができ、またはそれを越えるものとすることができ、この場合は放射活性をもって減衰する前に励起子がそこから伝播する。従って、第1および第2の層の両者がこの特徴的な帯域内にある

特表平7-509339 (3)

荷電欠陥への励起子の伝播によるものであることが特定されている。金属注入電極は多くの欠陥状態を与え得るものであり、発光 (重合体) 層とカルシウム (電極) 層との間に付加的な層を導入することにより、効率を実質的に向上させることができる。このためには、ポリ (メチルメタクリレート) PMMAマトリックス中の分子半導体、2- (4-ビフェニル) -5- (4-tert-ブチルフェニル) -1, 3, 4-オキサジアゾール (ブチルPBD) が使用されている。この層は、金属欠陥への励起子の移動を防止すると共に、電子の注入を増強するように働くものである。これに関連して、「共役重合体に基く発光ダイオード: 色および効率の制御」、ピー.エル.バーン (P. L. Burn)、エー.ピー.ホームズ (A. B. Holmes)、エー.クラフト (A. Kraft)、アー.アール.ブラウン (A. R. Brown)、ディー.ディー.シー.ブラッドレイ (D. D. C. Bradley) およびアール.エイチ.フレンド (R. H. Friend)、シンボツウムエヌ (N)、エムアールエス (MRS) 秋季総会、ボストン、1991年12月、エムアールエス (MRS) シンポジウム議事録、247, 647-654 (1992) を参照することができる。

例えば、PCT/0092/03490号に記載されているように (この内容を参考によりここに援用する)、PPVはそのバンドギャップを調節するために化学的に改変することができる。例えば、ポリ (2, 5-ジアルコキシフェニレンビニレン) は、PPVに対して0.4 eV程度レッドシフトする。PPVとポリ (2, 5-ジメトキシフェニレンビニレン)、PDMOPVとの共重合体により、バンドギャップの精密な調整 (fine-tuning) が可能となる。更に、前駆体残基 (precursor leaving-groups) の制御した除去により、PPVの場合に対するギャップのレッドおよびブルーシフトの両者が可能となるが、この中、後者は、非共役基の存在による順に沿う共役が中断することによって達成される。

従って今日まで、共役重合体を使用してエレクトロルミネッセンス装置から発せられた光の色に対して、手に行うことのできる制御の量は限定されたままである。本発明は、より広い範囲のカラール発光を有するエレクトロルミネッセンス装置を提供することを意図するものである。

共役重合体層を使用するエレクトロルミネッセンス装置ではこれは未だ達成されておらず、単純な事項ではないが、その理由として、本発明者らは、少なくと

部分を有することを確保することにより、励起子は両者の層に存在することとなり、第1および第2の層から放射が生起することとなる。この効果はここに説明する実験から正に明確に確認し得るものであるが、実際の観察を支持する厳密な理論は異なる理論がある。ここに説明する1つの理論は、励起子についての特徴的な波長長により発光帯域の臨界的な幅が決定されるというものであるが、他の可能性もある。従って、本発明者らは、少なくとも2つの層が発光帯域内の部分を有するよう重合体層の厚さを選択することにより、多層エレクトロルミネッセンス装置の性質を制御できることを特定した。1つの面では、この発明は、異なるバンドギャップを有する幾つかの重合体層の使用に関し、ここで層の厚さは発光帯域より小さいか、またはこれと対比し得るよう選択するものとする。この結果、2以上の層で励起子が生じ、このことから2以上の層から光が発する。次いで、これにより、1つの層を用いて達成できるより広いスペクトル範囲を有する光が発せられる。これにより (必要に応じてカラーフィルターを共に用いて) 白色発光の製造が可能となり得る。

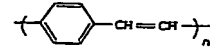
観察された効果の基礎にある理論がどのようなものであれ、実験的な証拠は、発光帯域の幅が50 nm程度のものであるという効果に至る等である。従って、好適な態様では、第1の層は50 nm未満の厚さを有するものとする。勿論、発出する放射の必要色に応じて、2以上のこの種の層を設けることができる。一般的に言うと、発光帯域は200 nm未満の幅に渡って存在し得るが、これは重合体層および電荷担体注入層の性状に依存する。

電荷担体注入層に対する発光帯域の配置は、重合体層内の電子および正孔の移動度および注入親性に依存し、後記するモデルを使用してそれぞれの特定の場合について決定することができる。

1つの態様では、前記第2の重合体層と前記第2の電荷担体注入層との間に半導体共役重合体の第3の層があるものとし、第3の重合体層の厚さは50 nm未満とする。発光帯域は、2つの層の一部、一方の層の一部と他方の層の全部、または2つの層の一部と他の層の全部を含むことができる。

エレクトロルミネッセンス装置は、必ずしも発光性ではないが、その代りにバリア層として機能する。第2の電荷担体注入層に隣接する共役重合体の付加

特 表 平 7-509339 (4)

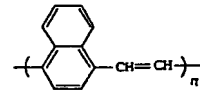


(式中、フェニレン環は、必要に応じてアルキル(好ましくはメチル)、アルコキシ(好ましくはメトキシまたはエトキシ)、または共役重合体における電界発光の性質を維持する他のいずれかの置換基からそれぞれ独立して選択される1以上の置換基を担持し得る)のポリ(p-フェニレンビニレン) [PPV] の類とする。

その置換された誘導体を含むポリ(アリーレンビニレン)のいずれか、またはポリ(アリーレン)のいずれかも適切である。この明細書全体に於いて、「アリーレン」という用語は、ヘテロアリーレン並びに融合環構造を含む1以上の環構造を有するアリーレンを含む全ての種類のアリーレンをその範囲に包含することを意図する。

ポリ(p-フェニレンビニレン)から誘導される他の共役重合体も、本発明の電極ロルミナセンス装置における重合体として使用するのに適切である。この種の誘導体の典型的な例は、次のようにして誘導される重合体である:

(i) 式(1)のフェニレン環を融合環系により置換する。例えば、フェニレン環をアントラセンまたはナフタレン環系により置換して、例えば、次のような構造を与える:



または共役重合体における電界発光の性質を担持する代替的な結合構成とする

的な層を施すことができる。

好ましくは、第2の電荷担体注入層はカルシウムとし、第1の電荷担体注入層はガラス基体上に被覆されたインジウム-酸化錫とする。

ここで使用する「共役重合体」という用語は、主鎖が完全に共役し、環の長さに沿って延長されたパイ分子軌道を有するか、または実質的に共役するが、主鎖に沿って種々の位置で無作為にもしくは規則的に共役が中断される重合体を示すものである。その範囲には、ホモ重合体および共重合体が含まれる。本発明は、広い電極ロルミナセンスフィルムを形成し得るいずれの共役重合体も利用することができる。

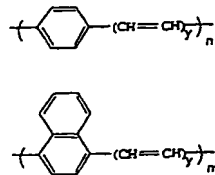
特に、好適な共役重合体には、ポリ(p-フェニレンビニレン) PPVおよび当該重合体を含む共重合体が含まれる。それぞれの層に対して使用される重合体の好適な特徴としては、融点、湿分および昇温した温度に対する露湿に対して安定であるべきであり、下部層に対する良好な接着性、熱およびストレスにより誘導される亀裂に対する良好な抵抗性、収縮、膨潤、再結晶化または他の形態変化に対する良好な抵抗性を有するべきである。更に、重合体類は、例えば、高い結晶化度および高い溶解温度によって、イオン/原子移動過程に対して弾力的であるべきである。特に好適な重合体は、前記普及した文献、特にPCT/0090/13148号(この内容を参考によりここに援用する)に記載されている。特に適切な重合体は、ポリ(2,5-ジアルコキシフェニレンビニレン)である。例として、MEHPPV、ポリ(2-メトキシ-5-(2-メチルベンチロキシ)-1,4-フェニレンビニレン)、ポリ(2-メトキシ-5-ベンチロキシ-1,4-フェニレンビニレン)、およびポリ(2-メトキシ-5-ドデシルオキシ-1,4-フェニレンビニレン)、または長い可溶化アルコキシ基、直鎖または分岐である少なくとも1つのアルコキシ基を有する他のポリ(2,5-ジアルコキシフェニレンビニレン)がある。他の適切な共役重合体はポリ(アルキルチエニレン)から選択することもできる。1つの例はポリ(3-ドデシルチエニレン)である。

共役重合体の類は、好ましくは次の式:

こともできる。

これらの代替的な環系も、フェニレン環に関して前記した種類の1以上の置換基を担持することができる。

(i) それぞれのフェニレン環(または(i)に前記した他の代替的な環系)に関連するビニレン部分の数を増加させ、例えば次のような構造を与える:



または共役重合体における電界発光の性質を担持する代替的な結合構成とすることもできる(式中、yは2、3、4、5、6、7...を表す)。

ここでも同様に、環系は前記した環々の置換基を担持することができる。

これらの環々の異なるPPV誘導体は、異なる半導体エネルギーギャップを有し得る。電極ロルミナセンス装置内での層の順序付けは、個々のバンドギャップによって影響される。層は、層間の境界で荷電の捕捉がないように順序付けすべきである。

本発明で使用するのに特に適切な他の重合体は、PCT/0092/03490号(この内容を参考によりここに援用する)に記載されている半導体共重合体である。好適な環境では、共重合体は共役ポリ(アリーレンビニレン)共重合体であり、共重合体の層の形成の後の除去に対して実質的に安定な修飾基を含ませることにより緩和した一定割合の共重合体のビニル基を有するものである。緩和したビニル基の割合により共役の程度を調節し、これにより共重合体の半導体バンドギャップを支配させる。

好ましくは本発明で使用する重合体は、非役した形態へと実質的に変換される前駆体として、または本質的に可溶性の重合体として加工され得るものとする。これに関連して、PCT/0090/13148号(この内容を参考によりここに援用する)を参照することができる。

更に本発明によれば、電極ロルミナセンス装置の製造方法であって、正の電荷担体を注入するための第1の電荷担体注入層を設け、前記電荷担体注入層の上に、第1の溶剤の溶液中で可溶性の重合体の第1の層を付着させて第1の所定の厚さとし、第2の溶剤の溶液中で前駆体の形態の重合体の第2の層を付着させて第2の所定の厚さとし、デバイスを熱処理し、これにより前駆体を不溶性であるその重合体へと変換し、負の電荷担体を注入するための第2の電荷担体注入層を付着させる工程を含み、第1および第2の層のそれぞれの少なくとも一部がデバイスの発光領域に位置するように第1および第2の所定の厚さを選択することと特徴とする電極ロルミナセンス装置の製造方法が提供される。

(「電極ロルミナセンス装置の製造」と題した同日付で出願した本出願人による同時係属中の出願(Page White and Farrer Ref. 74148/VRD)) (この内容を参考によりここに援用する)を参照することができる。

本発明のより良い理解のために、またこれをどのように実施して効果をもたらすかを示すために、例として添付図面をここで参照するものとする。

図面の簡易な説明

図1a、1bおよび1cは、a) PPV、b) PPVとPDMeOPVとの共重合体、およびc) MEHPPVの化学構造を示す。

図2aは、対数-対数目盛で4つのデバイスのそれぞれの電界の強さに対する電流密度を示す。

図2bは、等分目盛で電圧に対する電流密度を示す。

図3a~3dは、4つの電極ロルミナセンス装置1~4Vの構造を概略的に示す。

図4は、(a) サンプル1、(b) サンプル11、(c) サンプル111、(d) サンプル1V、(e) 前記共重合体電極ロルミナセンス装置、(

特表平7-509339 (8)

(f) 単層PPVエレクトロルミネッセンス装置の電界発光スペクトル(全て1のピーク発光に対して標準化しオフセットしたもの)、(g)～(i)重合体a、bおよびc自体の吸収スペクトルを示す。曲線gは重合体c) MEHPPVに対応し、曲線hは重合体a)に対応し、曲線iは重合体b)に対応する。

好適な態様の説明

3つの異なる半導体ポリ(アリーレンビニレン)を、この説明を説明するために使用する。

(a) (図1a) ポリ(p-フェニレンビニレン)、PPVを、メタノールに可溶性のテトラヒドロチオフェニウム(THT)誘導性前駆体重合体から加工した。PPVは、約2.5 eVの π - π^* バンドギャップを有する。

(b) (図1b) PPVへのランダム前駆体共重合体と、メタノールに可溶性であるポリ(2,5-ジメトキシ-p-フェニレンビニレン)、PDMeOPVとから共重合体を調製した。単量体の供給比率は9:1とした。この種の共重合体の合成は、例えば、ビー、バーン(P. Burn)らによりエマルジョン(MR S)、ボストン、1994年で提示され、マッ、レス、ソック、シンプ(Mat. Res. Soc. Symp.) 1992 247, 647-654で公開された「共役重合体に基くLED:色および効率の増加」と題された論文に記載されている。ここで使用する実験条件下で、熱交換の後に得られる重合体のバンドギャップは、ジアルキル置換フェニレンに隣接するニール炭素における除去されていないメトキシ基の存在のために、PPVに対してブルーシフトする。この結果得られる共重合体は、約2.6 eVの π - π^* バンドギャップを有する。

(c) (図1c) 使用した第3の重合体は、ポリ(2-メトキシ-5-(2-エチルヘキシルオキシ)-1,4-フェニレンビニレン)、MEHPPVである。良いアルキル鎖結晶のために、PPVのこの誘導体は可溶性であり、クロロホルムから加工するものとした。これは約2.2 eVの π - π^* バンドギャップを有する。

PPVのTHT誘導性基前駆体および共重合体の両者は、溶剤の溶媒でのスピニングにより乾燥することのできる種類のものであり、乾燥させると安定な層

を形成し、この上に更なる層を堆積することができる。これにより、一旦層を乾燥させたならば、付加的な重合体層の堆積する付着により最初の層が除去されないため、多層構造の形成が可能となる。2つのTHT誘導性基前駆体重合体はクロロホルムに不溶性であるが、メタノールには可溶性である。MEHPPVはクロロホルムに可溶性であるが、メタノールには不溶性である。この溶剤の差異により、MEHPPVの除去を伴うことなくMEHPPVの層の頂部に前駆体の層をスピニングすることが可能となる(逆もまた同じ)。かくして3つの異なる重合体により構成される多層構造を作製した。

共役重合体の多層デバイスを次のように構成した。インジウム-酸化錫(ITO)被覆したガラス基板をアセトンを用いて、その後にプロパネ-2-オール(オール)を用いて、両者とも超音波浴中で完全に洗浄した。重合体または前駆体の層(前記説明したように一方が他方の頂部にあるものとする)をスピニングすることにより多層構造を形成した。全ての層は窒素を満したグローブボックス(O₂とH₂Oの含有量:10 ppm)内でスピニングした(全ての堆積する加工工程もこの中で行った)。重合体層の厚さは、スピニングおよび溶媒濃度の両者の調節によって次のように設定した:共重合体は20 nm、MEHPPVは50 nm、およびPPVは50 nm以上。個々の重合体層および全体の重合体層の厚さは、デクタク11A表面輪郭測定装置(Dektak 11A surface profiler)を用いて測定した。200°Cで真空中(10⁻⁶トル)にて12時間サンプルを熱処理し、前駆体重合体を変換した。カルシウム接点をサンプルの上に真空蒸着させ、サンプルを密封封止した。サンプルの面積は1 mm²とした。ここでは4つの多層デバイス構造について検討した。構成の詳細を表1にまとめると共に図3a～3dに示す。

図3aに示すデバイス1を形成するために、最初に共重合体(b)への前駆体を用いて20 nmの厚さで(層21)、インジウム-酸化錫被覆ガラス基板1をスピニングした。この層を乾燥させた後、PPV(a)への前駆体を230 nmの厚さで(層22)スピニングにより堆積し、乾燥させた。最後に、MEHPPV(c)の層23を50 nmの厚さでスピニングにより堆積した。層21および22はメタノールの溶媒に乾燥し、層23はクロロホルムの溶媒に乾燥し

た。その後サンプルを熱処理し、層21では共重合体へと、層22ではPPVへと前駆体の熱変換を生起させた。最後に、層23上にカルシウム接点を真空蒸着した。

図3bに示すデバイス11は次のように形成した。インジウム-酸化錫被覆ガラス基板1上に、50 nmの厚さでMEHPPVの第1の層31をスピニングし、これを乾燥させた後、PPV32への前駆体を50 nmの厚さでスピニングし、乾燥させた。その後、共重合体33への前駆体を20 nmの厚さでスピニングにより堆積した。第1の層31はクロロホルムの溶媒に乾燥し、第2および第3の層32、33はメタノールの溶媒に乾燥した。デバイスを熱処理し、層32および33の前駆体をそれぞれ重合体PPVおよび共重合体へと熱変換した。カルシウム接点2を層33の上に真空蒸着した。

図3cに示すデバイス111は次のように形成した。インジウム-酸化錫被覆ガラス基板1上に、共重合体への前駆体の第1の層41を20 nmの厚さでスピニングした。前駆体を乾燥させた。MEHPPVの第2の層42を50 nmの厚さでスピニングにより堆積して乾燥させた後、PPVへの前駆体の第3の層43を150 nmの厚さでスピニングにより堆積する。この層が乾燥した後に、共重合体への前駆体の第4の層44を20 nmの厚さでスピニングにより堆積した。その後デバイスを熱処理し、前駆体をそのそれぞれの共役重合体へと熱変換し、層44の上にカルシウム接点2を真空蒸着した。

図3dに示すデバイス1Vは次のように形成した。インジウム-酸化錫被覆ガラス基板1上に、共重合体51への前駆体を20 nmの厚さでスピニングした。その後これを乾燥させた。PPV52への前駆体を30 nmの厚さでスピニングにより堆積して乾燥させた後、共重合体53への前駆体を20 nmの厚さでスピニングにより堆積した。その後サンプルを熱処理し、第3の層53上にカルシウム接点2を真空蒸着した。

これらの構造において、カルシウム接点2は負の電荷担体を注入するための陰極として働き、インジウム-酸化錫は正の電荷担体を注入するための陽極として働く。参照番号4は負の接点を示し、参照番号6は正の接点を示す。

デバイス11、111および1Vにおいて、カルシウム接点2に隣接する層は、

熱処理後に普通溶剤に不溶性である共重合体の層である。この層は、発光領域への電荷担体の注入を可能としながら、陰極を化学的攻撃から遮蔽するバリア層として作用する。共重合体のこの層は、反応性の陰極から放出された移動性のイオンの重合体層を介する位置に反応するように働く。更にこれは、強度、機械的剛性および高温における安定性をデバイスに与えるものでもある。更にこれは、必要な色や発光の高い効率のようなMEHPPVの望ましい性質を活用できるように、可溶性の重合体(MEHPPV)を保護するものである。図1bに示したものに代えてバリア層として使用することのできる他の共役重合体または他の重合体には、PPVのメトキシ置換前駆体重合体、ジメトキシPPV、ジメチルPPV、ポリアニリンおよび誘導体、ポリニールカルバゾール、ジメチルPPVと他のいずれかのより高いバンドギャップの重合体との配合物がある。

前記説明したように、インジウム-酸化錫被覆ガラス基板はデバイスの陽極として働く一方、カルシウム接点2は陰極として働く。これらにより、層を横切って電界をかけるのを可能とする手段が提供される。

ケイスレイ(Keithley)230電圧を用いてITOに対して正のバイアスをかけることによりデバイスを駆動し、ケイスレイ195Aマルチメーターを用いて電流をモニターした。ITO基板を介して電界発光(EI)を観察した。一体化された光出力は、大面積の校正したシリコンフォトダイオードをフォトンペアモードでモニターし、1 MΩの抵抗体に対する電圧としてフォト電流を測定した。スペクトル画像EEL測定は、コデルグ(Coderg)PH1ダブルモノクロメーターとハママツR943-02光電子増倍管とを使用して行った。注入した電荷当り生成されたフォトとしてここで定義する内部量子効率、約5 cd/m²のデバイス輝度で測定した。内部量子効率を計算する際は、ブラウン(Brown)らにより著述された「合成金属(Synthetic Metals)」の1992年版の記事に記載されているように、ガラス基板による屈折の効果を考慮した。UV/可視吸収スペクトルは、シリカ基板上にスピニングした重合体のサンプル上で、パーキン・エルマー(Perkin Elmer)λ9分光光度計を用いて記録した。

4つのデバイス構成は、赤・黄・緑の色の発光を示す。これらのデバイスについての電気的および光学的特性を表1、並びに図2a、2bおよび4に示す。表

特表平7-509339 (6)

1では、ITO接点1から数字の順序で図を示す。図2aおよび2bでは、異なる厚さの組合せた重合体層は異なる駆動電圧を与えるが、これらは電界に対する電流密度について汎用的な血脈を与えるよう目録を付していることを記すべきである。図2bは、4つのデバイスの電界電圧特性に対する電流密度を示す。図4は、個々のデバイスからの発光スペクトルを示す（スペクトルは、ピークの発光波長で等しいピーク高さを与えるようオフセットされ、標準化されたものである）。PPVおよび共重合体の単層デバイスからの発光スペクトルも示す。3つの重合体の吸収スペクトルも示すが（曲線g、h、i）（1のピーク $\alpha \rightarrow \pi^*$ 吸収係数を与えるよう標準化した）、異なる光のバンドギャップを示している。

図2aおよび2bは、限バイアスの下での電流密度は、当初電界によって決定されることを明らかに示す（個々の層の厚さの合計により割った印加電圧として計算した）。ピー、エル、バーン（P. L. Burn）らによる前記参考文献で言及されたPPVおよびブチルPBD/PMMA層を用いて形成されたデバイスについて得られた結果と異なり、ここで検討したデバイスは重合体層の間の界面における空間電荷の大きい寄与を示さない。また、全電圧極端と接触する重合体についてのバンドギャップの小さな差異が、電荷注入のための閾値電界に実質的に影響を与えることもない。

個々の構造は所定範囲の異なる発光色を与えるが、これらを解析することにより、どの重合体層が励起子の放射活性減衰のための部位として作用しているかを特定することができる。

構造1は、単一の重合体層、この場合はMEHPPVの発光スペクトル特性を示すのみのものであった。PPVまたは共重合体層で減衰する励起子からの発光スペクトルに対する寄与はない。約2.35eVのエネルギーでは発光がないためであるが、これに対してPPVおよび共重合体の両者の発光スペクトルは、2.35eVで強い発光強度を有する。恐らくこのために、電子の注入がデバイスにおける制限過程となり、このため電子および正孔が電子注入カルシウム接点2に隣接する再結合帯域で出会うこととなる。MEHPPV層で形成された励起子が、より大きいバンドギャップを有する他の重合体層へと移動するのは好ましくない。同じ議論によって、PPV層からの発光スペクトルに対する寄与が何もないこと

は、この層では電子-正孔の捕獲（electron-hole capture）が生起しておらず、このため電界の影響下で電子はMEHPPV層を介してPPV層へと移動しないことを示している。共重合体およびPPV層は、正孔輸送層として作用している。発光スペクトルは、驚くべきことに、熱変換過程はMEHPPVに損傷を与えず、またはこれを変化させないことも示している。

構造11は構造1と同一の重合体層の組合せを有するが、他の様式で構成されたものである。このデバイスの発光スペクトルは、発光は1.55eV未満から2.5eVを超えて広い。1.75eVでは、PPVおよび共重合体の両者は無視し得る発光であるが、サンプル11の発光はなおピーク発光の15%を超えており、これはMEHPPV層に局在する励起子の放射活性の減衰による害である。同様に、2.35eVではMEHPPVの発光はゼロであるが、サンプル11の発光は、このサンプルについてのピーク発光のなお30%を超えているため、このエネルギーにおける発光は共重合体またはPPV層に局在する励起子の減衰による。従って、このデバイスは、明らかに1を超える重合体層から発光する共重合体デバイスの例である。個々の重合体層における励起子の発生の性状は後に説明する。

構造111は、構造11の場合と極めて類似する発光スペクトルを有する。従って、このデバイスの発光は、前記説明したのと同じ理由により、MEHPPV層およびPPVまたは共重合体層の少なくとも1つに局在する励起子の減衰によって影響される。付加的な共重合体層は、発光スペクトルに対しては無視し得る効果を有するものであると考えられ、ITOに隣接する付加的な共重合体層には励起子は実際に局在しないと推定される。このデバイスも、MEHPPVが他の層によって両方の接点から分離されているために、重合体多層デバイスの塊質の中で励起子の減衰が生起する例である。

構造1Vは、PPV層および共重合体層の両者からの寄与のある発光スペクトルを有する。発光スペクトルは、2.07、2.26および2.39eVでフォノン構造を示すが、これは共重合体におけるよりも明確であるにも拘らず、PPVの場合より明白なものではない。

これらのデバイスは負および正の電極における電子および正孔の注入によって

作動し、電子-正孔捕獲を伴って励起子を形成し、これがその後放射活性をもった減衰し得る。幾つかの重合体の層の導入に伴う電流密度-電界の強さの大きな変化はないため、恐らく、これらの層の間の界面における空間電荷の蓄積に帰着する電荷の封じ込めは殆どまたは全くない。よって、内部電界の変更は殆どなく、電荷注入および電荷移動の条件は、類似するバンドギャップを有する幾つかの重合体の層の存在によってそれ程影響を受けない。

構造11〜1Vでは、幾つかの重合体層における発光は、50nmを超える合計の厚さの発光帯域で観察することができる。この広い発光帯域を生じさせる移動性の分子種を特定するのは興味深い。移動性の分子種の2つの候補は、(i)電荷担体および(ii)中性励起子である。これらの荷電した分子種および中性の分子種の挙動に応じて、広い電子-正孔捕獲帯域が狭小であるものの、励起子の拡散が広い発光帯域を生起するよう作用する限界からの範囲における挙動が見られるのを期待することができる。

従って、エレクトロルミネッセンス装置内における共重合体層の層の正確な厚さおよび配置を、ここに引用するモデルを適用して、重合体バンドギャップ、重合体における電子-正孔移動度、および励起子拡散の寿命に関する値を知ることから確認することができる。最初に2つの単純なモデルによってこれらの事例を概説し、2つの図像によって生ずる幅の見積りを与えるものとする。

(i) 電子-正孔捕獲帯域の幅

電子-正孔捕獲がクーロン引力によって媒介され、半導体r値（r.....）の球体内で生起するものとし、この引力は熱エネルギーを超えると考えよう。すると：

$$kT = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0\epsilon_r r_{\text{capture}}}$$

$$\therefore r_{\text{capture}} \leq \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0\epsilon_r kT}$$

相対誘電率 ϵ_r 、について約4の値をとるとすると、室温ではおよそ $r_{\text{capture}} \approx 14\text{nm}$ となる。デバイスを介する電荷のドリフトについての単純なモデルから、界面における担体輸送のバリアの非存在下では、正および負の電荷担体の空間電荷密度は低く、電子-正孔捕獲帯域の幅は、例11〜1Vで使用した重合体層の厚さの範囲にあるとモデル化できる。電流密度Jおよび担体移動度 μ の電界Fでは、担体密度pは次の式によって与えられる：

$$p = J / e v = J / e F \mu$$

$J = 1\text{mA/cm}^2$ および $F = 10^4\text{V/m}$ の典型的なデバイスの動作値をとり、大卒の類似する共重合体において観察されているように、移動度 $\mu = 10^{-4}\text{cm}^2/\text{Vs}$ と仮定すると、p型の担体は担体密度 $p = 6.2 \times 10^{10}\text{m}^{-3}$ を与える。これは約120nmの担体-担体分離を与えるものである。

電子が移動度 μ を有するとすると、図1において電子が受ける衝突の数は $(F(\mu_+ + \mu_-))p\sigma$ である（式中、 σ は衝突断面積である）。全ゆる衝突が位置に帰着すると仮定すると、次の式によって与えられる電子-正孔捕獲帯域の幅 W_{ch} を見積ることができる：

$$W_{\text{ch}} = \frac{\mu_n}{(\mu_n + \mu_p)p\sigma} = \frac{\mu_n \mu_p F}{(\mu_n + \mu_p)J\sigma} = \frac{\mu_n}{(\mu_n + \mu_p)p F_{\text{capture}} \sigma}$$

ここでの値を使用し、前記見積った正孔の移動度に基づき、かつ等しい電子および正孔の移動度を仮定すると、およそ $W_{\text{ch}} \approx 4000\text{nm}$ の値となることが分る。この幅は、ここで認められるより遥かに大きく、隣接付近の遥かに小さい厚さへ

特表平7-509339 (7)

の比は、過かに低い電子の移動度起因と考えられる。

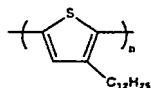
(i) 励起子拡散長さ

起点からの位置の固有分散 $1^1 \sim D \cdot r$ を有する単純な励起子拡散式を想定することである。0.25 ns を越える励起子の寿命 τ が P P V において測定されている。分子半導体における拡散係数 D の大きさの典型的な値は $1 \times 10^{-10} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ 程度であり、これらの共役重合体における係数はこれを越えない。従って、これらの値は、1 ~ 5 nm の励起子の拡散長さの見積りを与える。

多層発光は構造 I ~ IV においてのみ観察されるが、最初に構造 I の解析を考えることは有意義である。構造 I の発光スペクトルは M E H P P V の単一重合体層に特徴的であるため、再結合帯域は恐らく M E H P P V 層の 50 nm の厚さ内に限られる。前記した解析から、電子の移動度が $10^{-10} \text{ cm}^2 / \text{Vsec}$ 未満である場合は、このような帯域厚さは、クーロン相互作用による電子-正孔障壁に對してのみ一貫性のあるものである。有機半導体における少数の担体の移動度は、多数の担体のものよりしばしば有意に小さいため、これが真相であると考えられる。他の説明としては、M E H P P V 層から P P V 層への電子の移動に対するバリアがあるため、再結合帯域が M E H P P V 層に制限されるというものである。

既に示したように、構造 I ~ IV においては、スペクトルシフトは、カルシウム塩点に隣接するだけに止まらず層内で発光が生起することを示している。発光層の幅は電子-正孔障壁帯域の幅に従って、決定されるというシナリオでは、電子は P P V から M E H P P V へと通過するため、これらの全ての構造における電子の移動に対するバリアは存在しない。このように、電子-正孔障壁帯域は、幾つかの重合体層を介して延在し、構造 I ~ III においては 200 nm 以上に渡っている。よって励起子は幾つかの異なる重合体層で形成された後、幾つかの重合体層で放射活性をもって減衰し、観察された発光スペクトルを与える。よって、構造 I においては、再結合帯域は電子注入接点の 50 nm 以内であり、1つの層のみからの発光が観察される。M E H P P V 層を出る電子の移動に対するバリアのために、再結合帯域は恐らくこの構造では制限される。

本発明者らは、これらのエレクトロルミネッセンス装置における特徴的な発光帯域の幅は、一部は電子-正孔障壁についての統計処理により決定されると考え



この重合体は、ドデシル側鎖によって可溶性であり、例えば、クロロホルムの溶液から処理される。これは良好なホトルミネッセンスを示し、エレクトロルミネッセンス装置において機能することが示された。

例 I の2つの重合体層層に代えて、I T O 接点1上で P 3 D T の層 (厚さ 500 nm) を用い、更に頂部にスピコートして 100 nm の厚さとした P P V 前駆体の層を用い、その後に加熱して P P V へと変換し (200 °C、12 時間)、例 I と同様の様式でデバイスを製造した。最終段階としてこの上にカルシウムを蒸着した。

これらの特定の厚さは成功するものであることが分かったが、P 3 D T については 500 nm 未満の厚さを有するものが望ましい。両者の層の少なくとも一層がデバイスの発光帯域にあるという条件で、これは許容し得るものである。

このデバイスは電荷注入について高い閾値電圧を示し、容易に見ることのできる発光を与えるには 80 V 以上を必要とする。この高い駆動電圧は、P 3 D T 層の相対的な厚さによるものである。このデバイスについての量子効率率は約 0.08 % であると認められた。

出力された光は内側では赤い赤であると観察され、相当に P P V の赤に対して P 3 D T の発光の特徴を示した。P P V 層からの発光は P 3 D T 層を介して目視されたが、I T O / ガラス基板は、P 3 D T による P P V の発光の吸収によって強く遮蔽されたようである (P P V の発光は、より低いバンドギャップを有するため、P 3 D T の吸収バンドに該当する)。

このデバイスは種々の特質を示す：

(i) 発光は、陰極に直ぐ隣接していない層で生成される。P P V 層からも発

光が、他の可能な説明はある。この種のものの1つは、再結合は (構造 I におけるように) カルシウム塩点に隣接する 50 nm の帯域内で生起し得て、再結合帯域から異なる発光帯域へのその他の励起子の転送があるというものである。この転送は幾つかの機構によって生じ得る。第1に、吸収およびより長い波長での再発光があり得るが、これはここで検討するデバイスについては意義のあるものではない。これについての1つの理由は、発光効率率が 100 % ではないとして、デバイス効率の付随する低下を認めることを予期し得るというものである。実験的には、表1にまとめられたように、1つのデバイスから他のデバイスに渡る効率の変動は殆どない。

第2に、1つの層から他の層への励起子の拡散がある可能性がある。P P V における一重項励起子についての放射活性寿命は 1 ns 程度である。測定されたホトルミネッセンスの寿命はそれより短く、競合する非放射活性の減衰機構があることを示すが、寿命は重畳では 250 ps 以上であり、これは減衰の前に重合体を介する励起子の拡散を可能とするものである。P P V の層内における光励起によって生成した励起子の移動についての証拠は、吸収およびホトルミネッセンススペクトルの比較によって与えられる。吸収スペクトルにおいて予期されるフォノン構造が駆逐されるよう、顕著な共役長さ、従って、バンドギャップにおける相当な広がりを与える重合体サンプルにおいてさえ、発光スペクトルは明確なパイロニック構造を示し、このように発光の前に形成された励起子が、中断されない共役の最大長さをもって、従って、より低いバンドギャップをもって順部分を移動したことを示している。励起子の拡散は分子半導体においては十二分に研究されており、これらの共役重合体層における条件下では、直接ホッピングまたはフェルスター (Förster) 転送によって生起すると考えられる。半導体中にドーパントとして選択的に導入することのできる、より長い波長の発光を有する発光団へのエネルギー転送は、十分に研究された現象である。

この発明の更なる例を以下に説明する。M E H P P V に代えて、異なる可溶性の共役重合体を使用する。使用する重合体はポリ (3-ドデシルチエニレン)、P 3 D T であり、その化学構造は次の通りである：

光が観察されることが理由あるものとして期待される (例 I 参照)。したがってこれは多層発光デバイスの他の例であるが、1つの層が他の層によって生成された光を吸収する問題が重合体層の厚さにより回避されるよう、最終には改良されるべきである。

(i) 更に、これは前駆体重合体の層が可溶性の重合体層上に逐次設置されたデバイスであって、重合体の異なる溶解度の利益があり、共役形態へ変換するのに必要な熱処理の後にも構造が既存するものである。

産業上の利用可能性

以上をまとめると、本発明者らは、1を越える層からの発光を伴う多層エレクトロルミネッセンス装置を製造できることを突き止めた。この種の多層構造は、所定範囲の用途においてデバイス特性を調節するために使用することができる。例えば、少なくとも2つの重合体層を同時に発光させるよう配置することができる。これにより、応答で達成できる場合より広いスペクトルの生成が可能となり (構造 I)、I ~ III および IV 参照)、白色光源の製造を可能とすることができる。

突き止めた特に重要な点は、発光が生起するデバイスの領域を十分に広く配置することができるため、幾つかの重合体層が同時に発光することができるというものである。恐らくこの理由は、第1に、2つの重合体層の間の界面で電荷の捕獲がない状態では、電子-正孔障壁通過率は少なくとも 50 ナノメートルの重合体の厚さを必要とし、このためこの厚さの領域で励起子が形成されることにある。第2に、一旦形成された励起子は減衰する前に拡散し得て、この拡散の過程により発光帯域の幅を更に広げることができる。本発明者らは、最適な性能のためには、以下の点を考慮するようデバイスを製造すべきであることを特定した。例から明らかなように、発光は通常は陰極に隣接する重合体の領域から見られるものである。このことは、電子の注入は正孔の注入より困難であり、かつ/または電子は正孔より低い移動度を有することを示す。したがって、1を越える層からの発光は、適切な層を陰極に密接して付着させたデバイスで達成される可能性が高い。他の決定的な特徴は重合体層のバンドギャップである。重合体層の不連続な

特表平7-509339 (8)

順序付けは、極端に隔離して低いバンドギャップの重合体 (MEHPPV) が存在する例1で認められたように、1つの層内のみにおける電荷子の完全な強度に依存し得る。よって、好ましくはバンドギャップは、電荷伝体の輸送および強度を助成するような順序とする。

表1: 4つの多層エレクトロルミネッセンス装置の特性

サンプル番号	I	II	III	IV
層1 厚さ (nm)	共重合体 20	MEHPPV 50	共重合体 20	共重合体 20
層2 厚さ (nm)	PPV 230	PPV 50	MEHPPV 50	PPV 30
層3 厚さ (nm)	MEHPPV 50	共重合体 20	PPV 150	共重合体 20
層4 厚さ (nm)			共重合体 20	
発光の色	赤	オレンジ	オレンジ	黄
量子効率, η (%)	0.30	0.22	0.24	0.16
生産に必要な電界 (V/cm):				
1 mA/cm ²	8.0×10^4	7.1×10^4	7.4×10^4	7.1×10^4
2 mA/cm ²	8.6×10^4	7.7×10^4	7.9×10^4	7.7×10^4

重合体層1は、ITO接点の頂部に直接スピコートした。カルシウム接点は、重合体層3 (またはデバイスIIIの場合は重合体層4) の頂部に底着した。

Fig. 1c

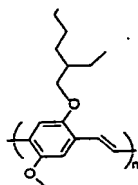


Fig. 1a

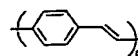
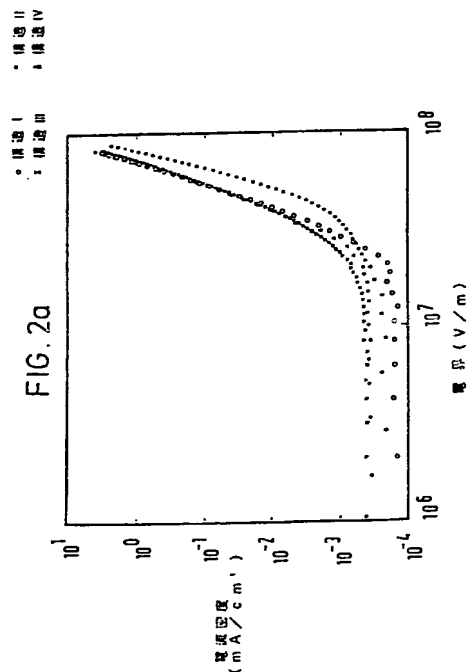
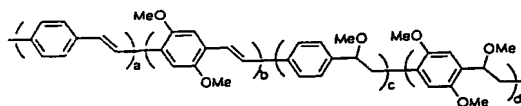
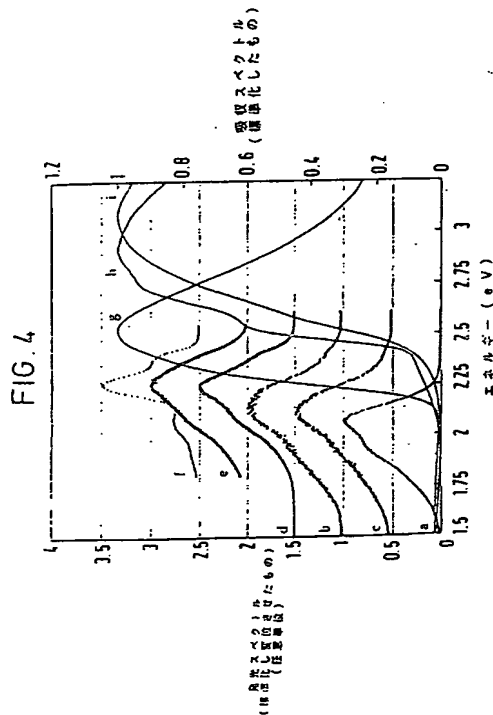
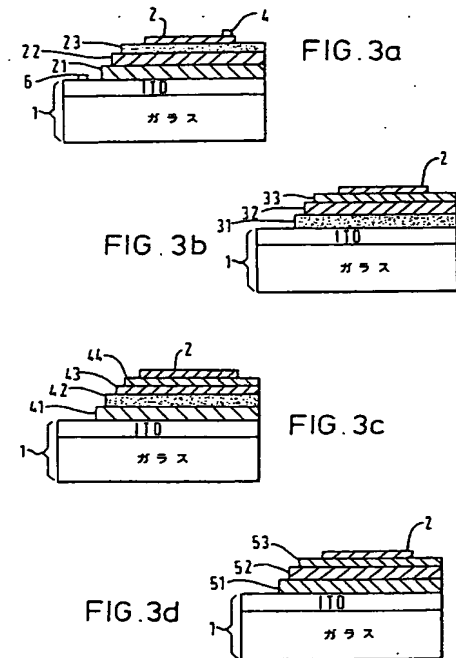
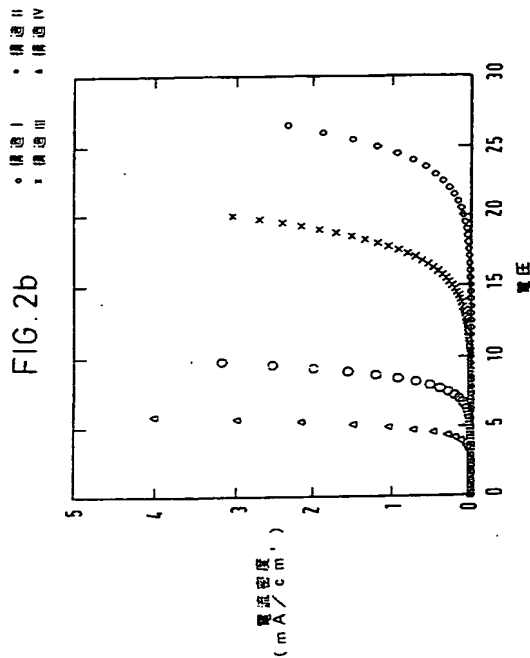


Fig. 1b





国際調査報告 PCT/GB 93/01574

1. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int. Cl. 5 H05B33/14; H05B33/10; C05K11/06

2. FIELD OF THE INVENTION

Int. Cl. 5 H05B ; C05K

3. PRIOR ART

EP A, 0 553 950 (TOSHIBA)
4 August 1993
see claims 1-14; example 35

EP A, 0 443 851 (SUNITOMO)
28 August 1991
cited in the application
see claims 1-14

EP A, 0 290 551 (TOSHIBA)
3 October 1990
see claims 1-15

NO A, 9 203 491 (CAMBRIDGE RESEARCH)
5 March 1992
see claims 1-28

4. DISCLOSURE

5. CLAIMS

6. SUMMARY

7. BRIEF DESCRIPTION OF THE DRAWINGS

8. DETAILED DESCRIPTION

9. REFERENCES

10. OTHER PUBLICATIONS

11. OTHER REFERENCES

12. OTHER REFERENCES

13. OTHER REFERENCES

14. OTHER REFERENCES

15. OTHER REFERENCES

16. OTHER REFERENCES

17. OTHER REFERENCES

18. OTHER REFERENCES

19. OTHER REFERENCES

20. OTHER REFERENCES

21. OTHER REFERENCES

22. OTHER REFERENCES

23. OTHER REFERENCES

24. OTHER REFERENCES

25. OTHER REFERENCES

26. OTHER REFERENCES

27. OTHER REFERENCES

28. OTHER REFERENCES

29. OTHER REFERENCES

30. OTHER REFERENCES

31. OTHER REFERENCES

32. OTHER REFERENCES

33. OTHER REFERENCES

34. OTHER REFERENCES

35. OTHER REFERENCES

36. OTHER REFERENCES

37. OTHER REFERENCES

38. OTHER REFERENCES

39. OTHER REFERENCES

40. OTHER REFERENCES

41. OTHER REFERENCES

42. OTHER REFERENCES

43. OTHER REFERENCES

44. OTHER REFERENCES

45. OTHER REFERENCES

46. OTHER REFERENCES

47. OTHER REFERENCES

48. OTHER REFERENCES

49. OTHER REFERENCES

50. OTHER REFERENCES

51. OTHER REFERENCES

52. OTHER REFERENCES

53. OTHER REFERENCES

54. OTHER REFERENCES

55. OTHER REFERENCES

56. OTHER REFERENCES

57. OTHER REFERENCES

58. OTHER REFERENCES

59. OTHER REFERENCES

60. OTHER REFERENCES

61. OTHER REFERENCES

62. OTHER REFERENCES

63. OTHER REFERENCES

64. OTHER REFERENCES

65. OTHER REFERENCES

66. OTHER REFERENCES

67. OTHER REFERENCES

68. OTHER REFERENCES

69. OTHER REFERENCES

70. OTHER REFERENCES

71. OTHER REFERENCES

72. OTHER REFERENCES

73. OTHER REFERENCES

74. OTHER REFERENCES

75. OTHER REFERENCES

76. OTHER REFERENCES

77. OTHER REFERENCES

78. OTHER REFERENCES

79. OTHER REFERENCES

80. OTHER REFERENCES

81. OTHER REFERENCES

82. OTHER REFERENCES

83. OTHER REFERENCES

84. OTHER REFERENCES

85. OTHER REFERENCES

86. OTHER REFERENCES

87. OTHER REFERENCES

88. OTHER REFERENCES

89. OTHER REFERENCES

90. OTHER REFERENCES

91. OTHER REFERENCES

92. OTHER REFERENCES

93. OTHER REFERENCES

94. OTHER REFERENCES

95. OTHER REFERENCES

96. OTHER REFERENCES

97. OTHER REFERENCES

98. OTHER REFERENCES

99. OTHER REFERENCES

100. OTHER REFERENCES

The number after the priority number designates the date of the publication of the abstracted and translated patent report. The number after the priority number in the European Patent Office (EPO) for the 72 European Patent Office is as a way to identify the patent which is the subject of the abstract. 25/09/93

RE EXAMINATION COMMISSIONED TO BE RELEVANT		INTERNATIONAL APPLICATION No.
COPYRIGHTED FROM THE SECOND SHEET		PCT/GB 93/01574
Category	Country of Origin, date of filing, name of applicant, name of the inventor, name of the assignor	Reference to Class No.
A	WO, A, 9 203 490 (CAMBRIDGE RESEARCH) 5 March 1992 cited in the application see claims 1-51	11-13, 15
A	WO, A, 9 013 148 (CAMBRIDGE RESEARCH) 1 November 1990 cited in the application see claims 1-27	1-3, 11-13

Patent document number or reference number	Publication date	Patent family members	Publication date
EP-A-0553950	04-09-93	None	
EP-A-0443861	28-08-91	JP-A- 3244620 JP-A- 3273087 JP-A- 4145192	31-10-91 04-12-91 15-05-92
EP-A-0390551	03-10-90	JP-A- 3230583 JP-A- 3230584 JP-A- 3115485	14-10-91 16-10-91 16-05-91
WO-A-9203491	05-03-92	AU-A- 8436091 AU-A- 8501691 CA-A- 2089481 CA-A- 2089482 EP-A- 0544771 EP-A- 0544795 WO-A- 9203490	17-03-92 17-03-92 25-02-92 25-02-92 09-06-93 09-06-93 05-03-92
WO-A-9203490	05-03-92	AD-A- 8436091 AU-A- 8501691 CA-A- 2089481 CA-A- 2089482 EP-A- 0544771 EP-A- 0544795 WO-A- 9203491	17-03-92 17-03-92 25-02-92 25-02-92 09-06-93 09-06-93 05-03-92
WO-A-9013148	01-11-90	AU-B- 626415 AU-A- 5428590 EP-A- 0423283 JP-1- 4500562	30-07-92 16-11-90 24-04-91 10-01-92

For more details about this patent, see Official Journal of the European Patent Office, No. 12/93

フロントページの続き

- (72) 発明者 ブラッドリー ドナル ドナット コーナ
—
イギリス国、ケンブリッジ シャイアー
エスジー 8 5 キューティー ニュー ウ
インポール ケンブリッジ ロード 48
(72) 発明者 パーン ポール レスリー
イギリス国、オックスフォード オーエッ
クス 1 3 キューワイ サウス パークス
ロード ダイソン ベリンズ ラボラトリ
— (番地なし)

- (72) 発明者 クラフト アルノ
ドイツ連邦共和国、ディー 40231 デュッ
セルドルフ カーラーゲッセン ストラ
ーセ 170
(72) 発明者 ブラウン アダム リチャード
オランダ国、ヴァル ケンスワード
553 ビーイー デクレイエンピーク
199
(72) 発明者 バローグス ジェリミー ヘンリー
イギリス国、ケンブリッジ シービー 5
8 エヌエイチ リバーサイド 51
(72) 発明者 グリーンハム ネイル
イギリス国、ケンブリッジ シービー 2
1 ティーエル トリニティー レーン ク
レア カレッジ (番地なし)

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

☐ BLACK BORDERS

☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES

☒ FADED TEXT OR DRAWING

☒ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING

☐ SKEWED/SLANTED IMAGES

☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS

☐ GRAY SCALE DOCUMENTS

☒ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT

☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY

☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.